

FLUORORUBBER COMPOSITION

Patent Number: JP11293075
Publication date: 1999-10-26
Inventor(s): KUDO MASATSUGU
Applicant(s):: NOK CORP
Requested Patent: ☐ JP11293075
Application Number: JP19980097093 19980409
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L27/12 ; C08K3/04 ; C08K3/34 ; C09K3/10
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition with excellent resistance to carbon dioxide by adding graphite or mica to an organic hydroperoxide-curable fluororubber.
SOLUTION: There is provided a composition comprising 100 pts.wt. of an organic hydroperoxide-curable fluororubber, 1-10 pts.wt. of an organic peroxide such as benzoyl peroxide or the like, 0.1-20 pts.wt. of a polyfunctional compound such as tri(meth)allyl cyanurate or the like, 5-40 pts.wt. of graphite or mica having an average particle size of 100 μ m or less, not more than 50 pts.wt. of a reinforcing agent such as carbon black or the like, not more than 30 pts.wt. of an acid acceptor such as zinc oxide or the like, and further a filler, a plasticizer, a processing aid, a pigment or the like. The peroxide-curable fluororubber is obtained by polymerizing a fluorine-containing olefin such as tetrafluoroethylene or the like in the presence of a compound containing iodine and bromine such as 1-bromo-2-iodoperfluoroethane or the like thereby incorporating 0.01-5 wt.% of iodine and/or bromine into the fluoroolefin copolymer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-293075

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.*	識別記号	F I	
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12	
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
	3/34		3/34
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	M
			Q
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号	特願平10-97093	(71) 出願人	000004385 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月9日	(72) 発明者	工藤 正嗣 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ オーケー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 冷媒などとして用いられる炭酸ガスに対してすぐれた耐性を有するゴム組成物を提供する。

【解決手段】 有機過酸化化物架橋性フッ素ゴムにグラファイトまたは雲母を添加したフッ素ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機過酸化物架橋性フッ素ゴムにグラファイトまたは雲母を添加してなるフッ素ゴム組成物。

【請求項2】 平均粒径が100 μ m以下のグラファイトまたは雲母が用いられた請求項1記載のフッ素ゴム組成物。

【請求項3】 有機過酸化物架橋性フッ素ゴム100重量部当たり約5~40重量部のグラファイトまたは雲母が添加された請求項1または2記載のフッ素ゴム組成物。

【請求項4】 炭酸ガスシール材の成形材料として用いられる請求項1、2または3記載のフッ素ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フッ素ゴム組成物に関する。更に詳しくは、炭酸ガスシール材の成形材料などとして好適に用いられるフッ素ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在空調機等に使用されている冷媒は、殆んどがフロン系のガスであるが、フロン系ガスが地球環境に及ぼす影響が大きいことはいふまでもない。フロン系ガスに代る物質としては、現在数種類のものがあるが、性能や安全性などの点からみて、炭酸ガスは有力候補の一つである。

【0003】 しかるに、炭酸ガスは殆んどどのゴム材料に対して相溶性が高く、膨潤性、気体透過性などが大きい。そのため、シール材などとして用いられるゴム材料は殆んどないのが実情である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、冷媒などとして用いられる炭酸ガスに対してすぐれた耐性を有するゴム組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、有機過酸化物架橋性フッ素ゴムにグラファイトまたは雲母を添加したフッ素ゴム組成物によって達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】 有機過酸化物架橋性フッ素ゴムとしては、例えば分子中にヨウ素および/または臭素を含むフッ素ゴムが用いられる。かかるフッ素ゴムの主要部分を構成する含フッ素オレフィンとしては、炭素数2~8のものが好んで用いられ、例えばフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、クロロトリフルオロエチレン、メチルパーフルオロビニルエーテル、エチルパーフルオロビニルエーテル、*n*-またはイソ-プロピルパーフルオロビニルエーテル、*n*-、イソ-または第3-ブチルパーフルオロビニルエーテル、*n*-またはイソ-アミルパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、

パーフルオロ(*n*-またはイソ-プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(*n*-、イソ-または第3-ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(*n*-またはイソ-アミルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)などの少くとも一種が主として用いられ、これ以外にもフッ化ビニル、トリフルオロエチレン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロ(メチルシクロプロペン)、ヘキサフルオロイソブテン、1,2,2-トリフルオロステレン、パーフルオロステレンなども用いられる。

【0007】 これらの含フッ素オレフィンは、炭素数2~6のオレフィン性化合物および/または炭素数4~8の含フッ素ジエンと共重合させた形で用いることもできる。

【0008】 オレフィン性化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、酢酸ビニルなどの不飽和ビニルエステル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルなどの炭素数2~6のものが挙げられ、これらは一般に約0.1~50モル%の割合で共重合せしめる。

【0009】 また、含フッ素ジエンとしては、例えばパーフルオロ-1,3-ブタジエン、パーフルオロ-1,4-ペンタジエン、1,1,2-トリフルオロ-1,3-ブタジエン、1,1,2-トリフルオロ-1,4-ペンタジエン、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-1,4-ペンタジエン、パーフルオロ-1,7-オクタジエン、パーフルオロジビニルエーテル、パーフルオロビニルパーフルオロアリルエーテル、ビニルパーフルオロアリルエーテル、パーフルオロビニルビニルエーテルなどの炭素数4~8のものが挙げられる。これらの含フッ素ジエンは、フッ素ゴム中に約1モル%以下の割合で存在するように共重合させることが好ましい。これより多い割合で共重合させると、共重合体ゴムのゲル化が著しくなり、加工性(流動特性)および加硫物の伸びが悪化するようになる。

【0010】 具体的な含フッ素オレフィン共重合体としては、ヘキサフルオロプロペン-フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロペン-フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン3元共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)3元共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)3元共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン-フッ化ビニリデン3元共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-ペンタフルオロプロペン4元共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン-フッ化ビニリデン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)4元共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン-ヘキサフルオロイソブテン3元

共重合体、テトラフルオロエチレン-シクロヘキシルビニルエーテル共重合体、ヘキサフルオロプロペン-フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン3元共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-メチルパーフルオロビニルエーテル3元共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-*n*-ブチルパーフルオロビニルエーテル3元共重合体、フッ化ビニリデン-メチルパーフルオロビニルエーテル-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)3元共重合体、テトラフルオロエチレン-メチルパーフルオロビニルエーテル-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)3元共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン-メチルパーフルオロビニルエーテル4元共重合体、テトラフルオロエチレン-*n*-ブチルパーフルオロビニルエーテル-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)3元共重合体、フッ化ビニリデン-*n*-ブチルパーフルオロビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ブシビレン-*n*-ブチルパーフルオロビニルエーテル3元共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-プロピレン-*n*-ブチルパーフルオロビニルエーテル4元共重合体などが挙げられる。

【0011】重合反応は、含フッ素オレフィンまたはこれと上記共単量体とを従来公知の方法により溶液重合、けん濁重合または乳化重合させることにより行われる。

【0012】この重合反応の際、含ヨウ素臭素化合物、含ヨウ素化合物または含臭素化合物を共存させると、含フッ素オレフィン共重合体中にヨウ素および/または臭素が導入され、有機過酸化物架橋の際の架橋点を形成する。

【0013】含ヨウ素臭素化合物としては、一般式RBr_nIm(R:フルオロ炭化水素基、クロロフルオロ炭化水素基、クロロ炭化水素基または炭化水素基、n,m:1または2)で表わされる飽和または不飽和の、鎖状または芳香族の化合物であって、好ましくはnおよびmがそれぞれ1のものが使用される。鎖状の含ヨウ素臭素化合物としては、例えば1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3,4-ジブロモ-1-ヨード-1,1,2,2,4,4-ヘキサフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1などが用いられ、また芳香族の含ヨウ素臭素化合物としては、例えばベンゼンの各種置換位置のモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、モノヨードジブロモ置換体、(2-ヨードエチル)および(2-ブロモエチル)置換体などが用いられる。これらの含ヨウ素臭素化合物は、一般に分子末端に結合して効率的に架橋を達成させるフッ素ゴムを与えるが、そのためにそれぞれヨウ素および臭素として約0.01~5重量%、好ましくは約0.05~3重量%となるように結合させる。

【0014】含ヨウ素化合物としては、ヨウ素原子またはヨウ化エチル基によって代表されるヨウ化アルキル基によってポリ置換された芳香族化合物またはパーフルオロ芳香族化合物が、フッ素ゴム中ヨウ素として約0.01~5重量%、好ましくは約0.05~3重量%の結合量となるような割合で、あるいは飽和または不飽和の脂肪族炭化水素、フルオロ脂肪族炭化水素またはクロロフルオロ脂肪族炭化水素のヨード置換体が、フッ素ゴム中ヨウ素として約0.01~10重量%の結合量となるような割合でそれぞれ用いられる。

【0015】含臭素化合物としては、臭素原子または臭化エチル基によって代表される臭化アルキル基によってポリ置換された芳香族化合物またはパーフルオロ芳香族化合物が、フッ素ゴム中臭素として約0.01~5重量%、好ましくは約0.05~3重量%の結合量となるような割合で、あるいは飽和脂肪族炭化水素の臭素置換体が、フッ素ゴム中臭素として約0.01~10重量%の結合量となるような割合で、更には臭素含有オレフィンがフッ素ゴム中臭素として約0.05重量%以上、一般には約0.3~1.5重量%の結合量となるような割合でそれぞれ用いられ、この他3-または2-ブロモパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテルなども用いることができる。

【0016】これらの含ヨウ素および/または臭素化合物を分子中に結合させたフッ素ゴム(デュボン社製品バイトン、ダイキン製品ダイエル、日本メクトロン製品ノックスタイトなどの市販品を用いることもできる)は、有機過酸化物によって架橋される。有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジ第3ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ第3ブチルクミルパーオキシド、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(α , α -ジメチルブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(α , α -ジメチルブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(第3ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、 α , α -ビス(第3ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*n*-ブチル-4,4-ビス(第3ブチルパーオキシ)バレレート、第3ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエートなどが、一般にフッ素ゴム100重量部当たり約1~10重量部、好ましくは約2~8重量部の割合で用いられる。有機過酸化物をこれ以上の割合で用いると、加硫戻りや発泡などの成形上の不具合がみられるようになる。

【0017】有機過酸化物架橋に際しては、多官能性不飽和化合物を併用することが好ましい。多官能性不飽和化合物としては、トリ(メタ)アリルイソシアヌレート、

トリ(メタ)アリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜リン酸トリアリル、(ジ)エチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどの機械的強度、圧縮永久歪などを改善させる多官能性化合物が、フッ素ゴム100重量部当り約0.1~20重量部、好ましくは約0.5~10重量部の割合で用いられる。

【0018】有機過酸化物架橋性フッ素ゴムに添加されるグラファイトとしては、天然グラファイト、合成グラファイトのいずれをも用いることができるが、その平均粒径が100 μ m以下、好ましくは50 μ m以下のものが、フッ素ゴム100重量部当り約5~40重量部、好ましくは約10~30重量部の割合で用いられる。これ以上の平均粒径のグラファイトを用いると、分散性に問題を生ずるようになる。また、添加割合がこれより少ないと、炭酸ガスの透過性が大きくなり、一方これ以上の割合で用いられると、加工性が悪くなり、混練に支障をきたすようになる。雲母についても同様である。

【0019】組成物の調製は、上記各成分以外にカーボンブラック、微細シリカなどの補強剤、タルク、クレー、けい酸カルシウムなどの充填剤、受酸剤、可塑剤、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックスなどの加工助剤、顔料などの他の添加剤を必要に応じて加え、ロール混合、ニーダ混合、パンバリ混合、溶液混合など一般に用いられている任意の混合法によって混合することにより行われる。

【0020】カーボンブラックとしては、一般にMTカー*

実施例1

有機過酸化物架橋性フッ素ゴム(ダイキン製品G-801)	100重量部
MTカーボンブラック	35 "
ジクミルパーオキサイド	2 "
トリアリルイソシアヌレート	3 "
グラファイト(平均粒径30 μ m)	10 "

以上の各配合成分を3Lニーダおよびオープンロールで混練し、混練物について170℃、15分間のプレス加硫および200℃、24時間のオープン加硫(二次加硫)を行ない、得られた加硫ゴムシートについて、次の各項目の測定を行った。

常態物性: JIS K-6301準拠

液化炭酸ガス浸漬試験: 50×25×2mmのゴムシートの25℃、70時間浸漬後の体積変化率浸漬後150℃のオープン中に30分間放置した後の発泡の有無

炭酸ガス気体透過試験: 70℃での気体透過係数(ASTM D-1413準拠)

混練性: ○ロールによく巻き付く、△ロールにほぼ巻き付く、×ロールに巻き付かない

※

比較例3

ポリオール架橋型フッ素ゴム(ダイキン製品G-701)	100重量部
MTカーボンブラック	40 "

*ボンブラックが用いられるが、その他FTカーボンブラック、SRFカーボンブラック、FEFカーボンブラック、SAFカーボンブラックなども用いられる。これらのカーボンブラックは、フッ素ゴム100重量部当り約50重量部以下、好ましくは約5~30重量部の割合で用いられ、強度、圧縮永久歪などを改善させる。また、受酸剤としては、金属、好ましくは2価金属の酸化物または水酸化物、例えば酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛等がフッ素ゴム100重量部当り約30重量部以下、好ましくは約0.1~10重量部の割合で用いられる。

【0021】組成物の架橋は、一般に約150~200℃で約3~160分間程度行われる一次架橋および約150~250℃で1~24時間程度行われる二次架橋によって行われる。

【0022】

【発明の効果】有機過酸化物架橋性フッ素ゴムにグラファイトまたは雲母を添加したフッ素ゴム組成物の加硫物は、ポリオール架橋性フッ素ゴム加硫物などとは全く異なり、炭酸ガスバリアー性にすぐれ、またこれを液化炭酸ガス中に浸漬した場合においても発泡するようなこともない。従って、本発明に係るフッ素ゴム組成物は、冷媒として炭酸ガスを使用する機器などに用いられるリング、パッキンなどのシール材の成形材料として好適に用いられる。

【0023】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0024】

※【0025】実施例2

実施例1において、カーボンブラック量を15重量部に、またグラファイト量を30重量部に変更した。

【0026】実施例3

実施例1において、グラファイトの代わりに同量の雲母(平均粒径20 μ m)が用いられた。

【0027】比較例1

実施例1において、カーボンブラック量を45重量部に変更し、グラファイトを用いなかった。

比較例2

実施例1において、グラファイト量を50重量部に変更し、カーボンブラックを用いなかった。

【0028】

酸化マグネシウム/水酸化カルシウム

3/5 "

【0029】以上の各配合成分について、実施例1と同 * 【0030】

様の混練、加硫および測定が行われた。

*

比較例4

NBR(日本合成ゴム製品N220)

100重量部

FEFカーボンブラック

60 "

酸化亜鉛

5 "

ヒドロキノン化合物

2 "

イオウ

1 "

テウラム系促進剤/チアソール系促進剤

2/2 "

【0031】以上の各配合成分について、実施例1と同 ※た)および測定が行われた。

様の混練、加硫(ただし、オープン加硫は行われなかつ ※ 【0032】

比較例5

クロロブレンゴム(電気化学製品DCR-S40)

100重量部

FEFカーボンブラック

70 "

酸化マグネシウム

6 "

酸化亜鉛

5 "

ヒドロキノン化合物

2 "

テウラム系促進剤/チオウレア系促進剤

1/1 "

【0033】以上の各配合成分について、実施例1と同 20★た)および測定が行われた。

様の混練、加硫(ただし、オープン加硫は行われなかつ ★ 【0034】

比較例6

EPDM(三井化学製品)

100重量部

FEFカーボンブラック

60 "

酸化亜鉛

5 "

ヒドロキノン化合物

2 "

ジクミルパーオキシaid

2 "

【0035】以上の各配合成分について、実施例1と同 ★【0036】以上の各実施例および比較例における測定
様の混練、加硫(ただし、オープン加硫は150℃、24時 結果は、次の表に示される。

間)および測定が行われた。

★30

表

測定項目	実-1	実-2	実-3	比-1	比-2	比-3	比-4	比-5	比-6
[常態物性]									
硬さ (JIS A)	85	85	86	85	86	84	82	84	83
引張強さ (MPa)	18.4	15.4	18.6	20.2	15.0	14.7	23.1	16.1	18.0
伸び (%)	350	280	290	320	210	210	300	180	260
[液化CO ₂ 浸漬試験]									
重量変化率 (%)	+4.1	+3.6	+4.0	+6.0	+2.3	+10.8	+12.1	+13.6	+14.2
発泡の有無	なし	若干	なし	なし	若干	多数	多数	多数	多数
[CO ₂ 気体透過試験]									
(cc・mm/cm ² ・atm・24hr)									
[混練性]	○	△	○	○	×	○	○	○	○